

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067823

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl. C08F210/14
C08L 23/18
// (C08F210/14
C08F236:20)

(21)Application number : 09-
226344

(71)Applicant : MITSUI
PETROCHEM IND
LTD

(22)Date of filing :

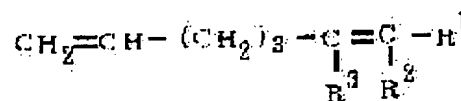
22.08.1997

(72)Inventor : KAWASAKI
MASAAKI
MINAMI SHUJI
TOJO TETSUO
OKADA KEIJI

(54) HIGHER ALPHA-OLEFIN COPOLYMER AND USE OF
VULCANIZATE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a higher α -olefin copolymer and a vulcanizate thereof excellent in properties including dynamic fatigue resistance (flex fatigue resistance), weather resistance, ozone resistance, thermal aging resistance and low-temperature properties.



SOLUTION: Each of a vibration-damping rubber, a rubber roll, a belt, a tire and the covering material for a vibrating member is made from a higher α -olefin copolymer comprising a 6-12C higher α -olefin and a nonconjugated diene represented by the following formula and having a nonconjugated diene content of 0.01-30mol% and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.0-10.0dl as measured in decalin at 135° C. In the formula, R1 is a 1-4C alkyl; R2 and R3 are each hydrogen or a 1-4C alkyl, provided that

they cannot be hydrogen atoms simultaneously. It is desirable that the above copolymer is a vulcanized one.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.08.1997

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number] 3029095

[Date of registration] 04.02.2000

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67823

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int. Cl. ⁶
C08F210/14
C08L 23/18
// (C08F210/14
236:20)

識別記号
7446-4J

F I
C08F210/14
C08L 23/18

審査請求 有 請求項の数10 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願平9-226344
(62) 分割の表示 特願平1-103679の分割
(22) 出願日 平成1年(1989) 4月24日

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 川 崎 雅 昭
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 南 修 治
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 東 條 哲 夫
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

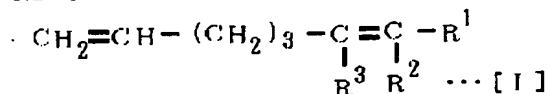
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高級 α -オレフィン系共重合体およびその加硫物の用途

(57) 【要約】

【解決手段】 炭素数6~12の高級 α -オレフィンと、下記式〔I〕で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、非共役ジエン含量が0.01~30モル%の範囲内にあり、135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0~10.0dl/gの範囲内にある高級 α -オレフィン系共重合体からなる防振ゴム、ゴムロール、ベルト、タイヤおよび振動部のカバー材:

【化1】



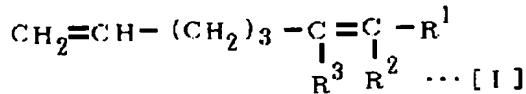
(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基、 R^2 および R^3 は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表わす。ただし、 R^2 および R^3 が共に水素原子であることはない。) 上記高級 α -オレフィン系共重合体は好ましくは加硫されている。

【効果】 耐動的疲労性(耐屈曲疲労性)、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性などの特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数6～12の高級α-オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、(a)非共役ジエン含量が0.01～30モル%の範囲内にあり、(b)135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10.0 dl/gの範囲内にある高級α-オレフィン系共重合体からなることを特徴とする防振ゴム；

【化1】

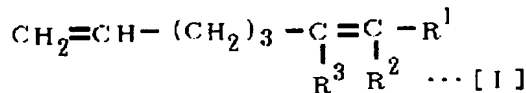


(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²およびR³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、R²およびR³が共に水素原子であることはない。)

【請求項2】上記高級α-オレフィン系共重合体は加硫されていることを特徴とする請求項1に記載の防振ゴム。

【請求項3】炭素数6～12の高級α-オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、(a)非共役ジエン含量が0.01～30モル%の範囲内にあり、(b)135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10.0 dl/gの範囲内にある高級α-オレフィン系共重合体からなることを特徴とするゴムロール；

【化2】

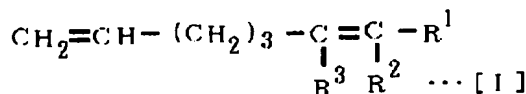


(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²およびR³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、R²およびR³が共に水素原子であることはない。)

【請求項4】上記高級α-オレフィン系共重合体は加硫されていることを特徴とする請求項3に記載のゴムロール。

【請求項5】炭素数6～12の高級α-オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、(a)非共役ジエン含量が0.01～30モル%の範囲内にあり、(b)135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10.0 dl/gの範囲内にある高級α-オレフィン系共重合体からなることを特徴とするベルト；

【化3】



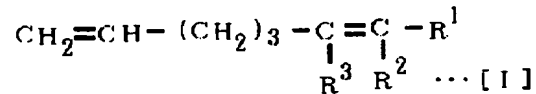
(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²およびR³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、R²およびR³が共に水素原子であることはない。)

す。ただし、R²およびR³が共に水素原子であることはない。)

【請求項6】上記高級α-オレフィン系共重合体は加硫されていることを特徴とする請求項5に記載のベルト。

【請求項7】炭素数6～12の高級α-オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、(a)非共役ジエン含量が0.01～30モル%の範囲内にあり、(b)135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10.0 dl/gの範囲内にある高級α-オレフィン系共重合体からなることを特徴とするタイヤ；

【化4】

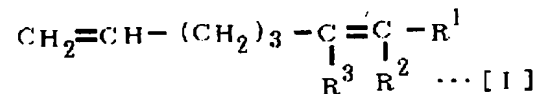


(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²およびR³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、R²およびR³が共に水素原子であることはない。)

【請求項8】上記高級α-オレフィン系共重合体は加硫されていることを特徴とする請求項7に記載のタイヤ。

【請求項9】炭素数6～12の高級α-オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、(a)非共役ジエン含量が0.01～30モル%の範囲内にあり、(b)135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10.0 dl/gの範囲内にある高級α-オレフィン系共重合体からなることを特徴とする振動部のカバー材；

【化5】



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²およびR³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、R²およびR³が共に水素原子であることはない。)

【請求項10】上記高級α-オレフィン系共重合体は加硫されていることを特徴とする請求項9に記載の振動部のカバー材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規な高級α-オレフィン系共重合体、その製造方法およびその加硫物に関し、さらに詳しくは、耐動的疲労性(耐屈曲疲労性)、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性などの特性に優れ、各種ゴム製品、樹脂改質材などの用途に利用できる高級α-オレフィン系共重合体、その製造方法およびその加硫物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン-プロピレン・ジエン系

共重合体の加硫物は、その耐熱性、耐オゾン性が良好なことから、自動車工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建材用品、ゴム引布等のゴム製品、ポリプロピレン、ポリスチレン等へのプラスチックブレンド用材料として広く用いられている。しかしながら、このエチレン-プロピレン-ジエン系共重合体は、耐動的疲労性に劣るため、特定の用途、たとえば防振ゴム、ゴムロール、ベルト、タイヤ、振動部のカバー材などには不適当であった。

【0003】一方、米国特許第3933769号は、1-ブテンおよび炭素数5乃至12の α -オレフィンから選択される少なくとも一つのモノマーと、5-メチル-1,4-ヘキサジエンおよび4-メチル-1,4-ヘキサジエンの混合物（但し5-メチル-1,4-ヘキサジエンが少なくとも15%以上である）とを配位触媒により共重合し、イオウ加硫可能でゲルの含量の少ない共重合体を開示している。また米国特許第4340705号は遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物にヘキサアルキルフォスホリクトリアミドまたは有機リン酸エステルを加えた触媒系を用いて炭素数4乃至12のモノオレフィンと非共役系の炭素数8乃至約36の α 、 ω -ポリエンとを共重合して、高分子量で、イオウ加硫可能な、ゲル含量の少ない共重合体を開示している。

【0004】本発明者らは、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性などの特性に優れるとともに、耐屈曲性などの動的特性に優れた加硫物を得ることのできる重合体を得べく鋭意研究し、特定のオレフィン重合用触媒の存在下に、特定の高級 α -オレフィンと特定の非共役ジエンとを共重合させたところ、上記特性に優れ、かつゲル発生のしない新規な高級 α -オレフィン系共重合体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】かくして本発明は加硫可能でゲルの発生が実質的にない新規高級 α -オレフィン・非共役ジエン共重合体を提供する。

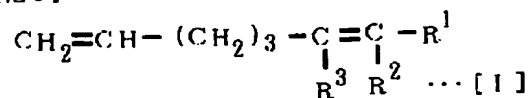
【0006】さらに、本発明は上記新規共重合体の製造方法を提供する。そしてまた、本発明は上記新規な高級 α -オレフィン・非共役ジエン共重合体から得られる耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、制振性および耐動的疲労性に優れる新規加硫物を提供する。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る防振ゴム、ゴムロール、ベルト、タイヤ、振動部のカバー材は、炭素数6～12の高級 α -オレフィンと、下記一般式【I】で表わされる非共役ジエンとからなる共重合体であって、(a)非共役ジエン含量が0.01～30モル%の範囲内にあり、(b)135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10.0dl/gの範囲内にある高級 α -オレフィン系共重合体からなることを特徴としている。

【0008】

【化6】



【0009】（式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 および R^3 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、 R^2 および R^3 が共に水素原子であることはない。）

10 本発明においては、上記高級 α -オレフィン系共重合体は加硫されていることが好ましい。

【0010】

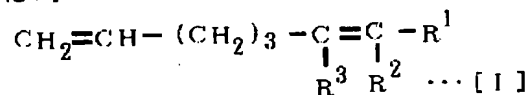
【発明の具体的説明】以下、本発明に係る高級 α -オレフィン系共重合体、その製造方法およびその加硫物について具体的に説明する。

【0011】本発明に係る高級 α -オレフィン系共重合体は、高級 α -オレフィンと非共役ジエンとから構成されている。本発明で用いられる高級 α -オレフィンは、炭素数が6～12の α -オレフィンであり、具体的には、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1などが挙げられる。

【0012】本発明においては、上記のような高級 α -オレフィンを単独で用いても良く、また2種以上の混合物として用いても良い。本発明で用いられる非共役ジエンは、下記の一般式【I】で表わされる非共役ジエンである。

【0013】

【化7】



【0014】（式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 および R^3 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わす。ただし、 R^2 および R^3 が共に水素原子であることはない。）

上記のような非共役ジエンとしては、具体的には、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエンなどが挙げられる。

【0015】本発明においては、上記のような非共役ジエンを単独で用いても良く、また2種以上の混合物として用いても良い。上記非共役ジエンのうち、特に7-メチル-1,6-オクタジエンが好ましく用いられる。

【0016】さらに、上記のような非共役ジエンの他に、他の共重合可能なモノマー、たとえばエチレン、ブ

ロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1などを、本発明の目的を損なわない範囲で、用いてもよい。

【0017】本発明の高級 α -オレフィン系共重合体を構成する非共役ジエンの含量は、0.01~30モル%、好ましくは0.1~20モル%の範囲内にある。高級 α -オレフィン系共重合体の組成は、 ^{13}C -NMR法で測定する。この特性値は、本発明の高級 α -オレフィン系共重合体を硫黄あるいは過酸化物を用いて加硫する場合の目安となる値である。

【0018】本発明の高級 α -オレフィン系共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、1.0~10.0dl/g、好ましくは1.5~8dl/gの範囲内にある。この特性値は、本発明の高級 α -オレフィン系共重合体の分子量を示す尺度である。

【0019】上記のような本発明に係る高級 α -オレフィン系共重合体は以下の方法で製造することができる。本発明に係る高級 α -オレフィン系共重合体は、オレフィン重合用触媒の存在下に、高級 α -オレフィンと非共役ジエンとを共重合させることにより得られる。

【0020】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、固体チタン触媒成分[A]と、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]と、電子供与体触媒成分[C]とから形成されている。

【0021】第1図に本発明に係るオレフィン重合用触媒成分の調製方法のフローチャートの例を示す。本発明で用いられる固体チタン触媒成分[A]は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する高活性の触媒成分である。

【0022】このような固体チタン触媒成分[A]は、下記のようマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより調製される。本発明において、固体チタン触媒成分[A]の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 X

(Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$)で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2エチルヘキシル})_2$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げることができる。

【0023】これらの中ではハロゲン含有チタン化合

物、とくにテトラハロゲン化チタンが好ましく、さらに好ましくは四塩化チタンが用いられる。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、これらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【0024】本発明において、固体チタン触媒成分

[A]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0025】ここで、還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえば、マグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらのマグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

【0026】還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【0027】これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合

物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させればよい。

【0028】なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせた混合物であってもよい。

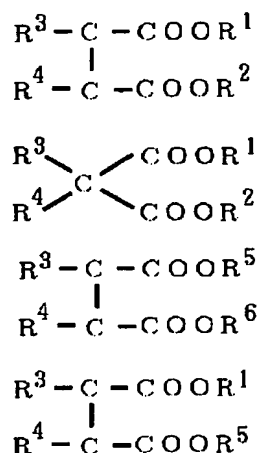
【0029】本発明においては、これらの中でも、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物であり、さらに、これらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましく用いられる。

【0030】本発明において、固体チタン触媒成分

【A】の調製に用いられる電子供与体としては、有機カルボン酸エステル好ましくは多価カルボン酸エステルが挙げられ、具体的には、下記式で表わされる骨格を有する化合物が挙げられる。

【0031】

【化8】



【0032】上記した式中、R¹は置換または非置換の炭化水素基を表わし、R¹、R³、R⁴は水素原子、置換もしくは非置換の炭化水素基を表わし、R¹、R⁴は水素原子、置換もしくは非置換の炭化水素基を表わす。なお、R¹、R⁴は少なくとも一方が置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。またR³とR⁴とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含む置換の炭化水素基が挙げられ、たとえば-C-O-C-、-COOR、-COOH、-OH、-SO₃H、-C-N-C-、-NH₂などの構造を有する置換の炭化水素基が挙げられる。

【0033】これらの中では、R¹、R³の少なくとも一方が、炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸

から誘導されるジエステルが好ましい。多価カルボン酸エステルの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジイソオクチル、マレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジイソオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂肪族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸から誘導されるエステルなどを挙げることができる。

【0034】多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの、長鎖ジカルボン酸から誘導されるエステルを挙げることができる。

【0035】これらの多価カルボン酸エステルの中では、前述した一般式で表わされる骨格を有する化合物が好ましく、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと、炭素数2以上のアルコールとから誘導されるエステルが好ましく、フタル酸と炭素数2以上のアルコールとの反応により得られるジエステルがとくに好ましい。

【0036】これらの多価カルボン酸エステルとしては、必ずしも出発原料として上記のような多価カルボン酸エステルを使用する必要はなく、固体チタン触媒成分【A】の調製過程でこれらの多価カルボン酸エステルを

誘導することができる化合物を用い、固体チタン触媒成分[A]の調製段階で多価カルボン酸エステルを生成させてもよい。

【0037】本発明において、固体チタン系触媒[A]を調製する際に使用することができる多価カルボン酸以外の電子供与体としては、後述するような、アルコール類、アミン類、アミド類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、スチピン類、アルシン類、ホスホルアミド類、エステル類、チオエーテル類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、アルコレート類、アルコキシ(アリーロキシ)シラン類などの有機ケイ素化合物、有機酸類および周期律表の第Ⅰ族～第Ⅴ族に属する金属のアミド類および塩類などを挙げるができる。

【0038】本発明において、固体チタン触媒成分

[A]は、上記したようなマグネシウム化合物(もしくは金属マグネシウム)、電子供与体およびチタン化合物を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒成分[A]を製造するには、マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【0039】これらの固体チタン触媒成分[A]の製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物とチタン化合物とを液相にて反応させる方法。この反応は、粉碎助剤などの存在下に行なってもよい。また、上記のように反応させる際に、固体状の化合物については、粉碎してもよい。さらにまた、上記のように反応させる際に、各成分を電子供与体および/または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いる。

(2) 還元性を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

(3) (2) で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(4) (1) あるいは(2) で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物をチタン化合物の存在下に粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、粉碎助剤などの存在下に粉碎してもよい。ま

た、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉碎した後に、反応助剤で予備処理し、次いで、ハロゲンなどで処理してもよい。なお、反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。なお、この方法においては、少なくとも一回は電子供与体を用いる。

(6) 前記(1)～(4)で得られる化合物を、ハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(7) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウムおよびハロゲン含有アルコールとの接触反応物を、電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、電子供与体、チタン化合物および/またはハロゲン含有炭化水素と反応させる方法。

【0040】上記(1)～(8)に挙げた固体チタン触媒成分[A]の調製法の中では、触媒調製時において液状のハロゲン化チタンを用いる方法あるいはチタン化合物を用いた後、あるいはチタン化合物を用いる際にハロゲン化炭化水素を用いる方法が好ましい。

【0041】固体チタン触媒成分[A]を調製する際に用いられる上述したような各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、電子供与体は約0.01～5モル、好ましくは0.05～2モルの量で、チタン化合物は約0.01～500モル好ましくは0.05～300モルの量で用いられる。

【0042】このようにして得られた固体チタン触媒成分[A]は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。この固体チタン触媒成分[A]において、ハロゲン/チタン(原子比)は約4～200、好ましくは約5～100であり、前記電子供与体/チタン(モル比)は約0.1～10、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50であることが望ましい。

【0043】この固体チタン触媒成分[A]は市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約50m²/g以上、好ましくは約60～1000m²/g、より好ましくは約100～800m²/gである。そして、この固体チタン触媒成分[A]は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

【0044】このような固体チタン触媒成分[A]は、単独で使用することもできるが、また、たとえばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィンなどの無機化合物または有機化合物で希釈して使用することもで

きる。なお、希釈剤を用いる場合には、上述した比表面積より小さくても、高い触媒活性を示す。

【0045】このような高活性チタン触媒成分の調製法等については、たとえば、特開昭50-108385号公報、同50-126590号公報、同51-20297号公報、同51-28189号公報、同51-64586号公報、同51-92885号公報、同51-136625号公報、同52-87489号公報、同52-100596号公報、同52-147688号公報、同52-104593号公報、同53-2580号公報、同53-40093号公報、同53-40094号公報、同53-43094号公報、同55-135102号公報、同55-135103号公報、同55-152710号公報、同56-811号公報、同56-11908号公報、同56-18606号公報、同58-83006号公報、同58-138705号公報、同58-138706号公報、同58-138707号公報、同58-138708号公報、同58-138709号公報、同58-138710号公報、同58-138715号公報、同60-23404号公報、同61-21109号公報、同61-37802号公報、同61-37803号公報、などに開示されている。

【0046】有機アルミニウム化合物触媒成分[B]としては、少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば、

(i) 一般式 $R^1_3Al(OR^2)_mH_nX_q$ (式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子を表わし、 $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii) 一般式 $M^1AlR^1_3$ (式中、 M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ) で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

【0047】前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式 $R^1_3Al(OR^2)_m$ 、

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)、

一般式 $R^1_3AlX_m$ 、

(式中、 R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)、

一般式 $R^1_3AlH_3$ 、

(式中、 R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)、

一般式 $R^1_3Al(OR^2)_mX$ 、

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である) で表わされる化合物などを挙げることができる。

【0048】(i)に属するアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブ

チルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、 $R^1_3Al(OR^2)_m$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0049】また(i)に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、

【0050】

【化9】



【0051】メチルアルミノオキサンなどを挙げることができる。前記(ii)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを挙げることができる。

【0052】これらの中ではとくにトリアルキルアルミニウムあるいは上記した2種以上のアルミニウム化合物が結合したアルキルアルミニウムを用いることが好ましい。電子供与体触媒成分[C]としては、アルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートなどの

含窒素電子供与体、あるいは上記のような多価カルボン酸エステルなどを用いることができる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2~30の有機酸エステル；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などが用いられる。

【0053】また電子供与体触媒成分[C]として、下記のような一般式[I]で示される有機ケイ素化合物を

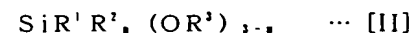
用いることもできる。



【式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である】

上記のような一般式[I]で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどが用いられる。このうちエチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランが好ましい。

【0054】さらに電子供与体触媒成分[C]として、下記のような一般式[II]で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



〔式中、 R^1 はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、 R^2 はアルキル基、シクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基からなる群より選ばれる基であり、 R^3 は炭化水素基であり、 m は $0 \leq m \leq 2$ である。〕

上記式〔II〕において、 R^1 はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、 R^1 としては、シクロペンチル基以外に、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を挙げることができる。

〔0055〕また、式〔II〕において、 R^2 はアルキル基、シクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基のいずれかの基であり、 R^2 としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、または R^1 として例示したシクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基を同様に挙げることができる。

〔0056〕また、式〔II〕において、 R^3 は炭化水素基であり、 R^3 としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基を挙げることができる。

〔0057〕これらのうちでは R^1 がシクロペンチル基であり、 R^2 がアルキル基またはシクロペンチル基であり、 R^3 がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

〔0058〕このような有機ケイ素化合物として、具体的には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などを挙げることができる。これら電子供与体のうち有機カルボン酸エステル類あるいは有機ケイ素化合物類が好ましく、特に有機ケイ素化合物が好ましい。

〔0059〕本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような固体チタン触媒成分〔A〕と、有機アルミニウム化合物触媒成分〔B〕と、電子供与体〔C〕とから形成されており、本発明では、このオレフィン重合用触媒を用いて高級 α -オレフィンと非共役ジエンとを重合させるが、このオレフィン重合用触媒を用いて α

-オレフィンあるいは高級 α -オレフィンを予備重合させた後、この触媒を用いて高級 α -オレフィンと非共役ジエンを重合(本重合)させることもできる。予備重合の際オレフィン重合用触媒1g当り、0.1~500g、好ましくは0.3~300g、特に好ましくは1~100gの量で α -オレフィンあるいは高級 α -オレフィンを予備重合させる。

〔0060〕予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度の触媒を用いることができる。予備重合における固体チタン触媒成分〔A〕の濃度は、後述する不活性炭化水素媒体1リットル当り、チタン原子換算で、通常約0.01~200ミリモル、好ましくは約0.1~100ミリモル、特に好ましくは1~50ミリモルの範囲とすることが望ましい。

〔0061〕有機アルミニウム触媒成分〔B〕の量は、固体チタン触媒成分〔A〕1g当り0.1~500g好ましくは0.3~300gの重合体が生成するような量であればよく、固体チタン触媒成分〔A〕中のチタン原子1モル当り、通常約0.1~100モル、好ましくは約0.5~50モル、特に好ましくは1~20モルの量であることが望ましい。

〔0062〕電子供与体触媒成分〔C〕は、固体チタン触媒成分〔A〕中のチタン原子1モル当り、0.1~50モル、好ましくは0.5~30モル、特に好ましくは1~10モルの量で用いられることが好ましい。

〔0063〕予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンあるいは高級 α -オレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行なうことが好ましい。この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。なお、オレフィンあるいは高級 α -オレフィン自体を溶媒に予備重合を行なうこともできるし、実質的に溶媒のない状態で予備重合することもできる。

〔0064〕予備重合で使用される高級 α -オレフィンは、後述する本重合で使用される高級 α -オレフィンと同一であっても、異なってもよい。予備重合の際の反応温度は、通常約-20~+100℃、好ましくは約-20~+80℃、さらに好ましくは0~+40℃の範囲であることが望ましい。

〔0065〕なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、135℃のデカリン溶媒中で測定した予備重合により得られる重合体の極限粘度 $[\eta]$ が、約0.2

d l / g 以上、好ましくは約 0.5 ~ 10 d l / g になるような量で用いることが望ましい。

【0066】予備重合は、上記のように、固体チタン触媒成分 [A] 1 g 当り約 0.1 ~ 500 g、好ましくは約 0.3 ~ 300 g、特に好ましくは 1 ~ 100 g の重合体が生成するように行なうことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、オレフィン重合体の生産効率が低下することがある。

【0067】予備重合は回分式あるいは連続式で行なうことができる。上記のようにしてオレフィン重合用触媒 10 に予備重合を行なって、得られた固体チタン触媒成分

[A] と、有機アルミニウム触媒成分 [B] と、電子供与体触媒成分 [C] とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合（本重合）を行なう。

【0068】高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合（本重合）の際には、上記オレフィン重合用触媒に加えて、有機アルミニウム化合物触媒成分として、オレフィン重合用触媒を製造する際に用いられた有機アルミニウム化合物触媒成分 [B] と同様なものを用いること 20 ができる。また高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合（本重合）の際には、電子供与体触媒成分として、オレフィン重合用触媒を製造する際に用いられた電子供与体触媒成分 [C] と同様なものを用いることができる。なお、高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合（本重合）の際に用いられる有機アルミニウム化合物および電子供与体は、必ずしも上記のオレフィン重合用触媒を調製する際に用いられた有機アルミニウム化合物および電子供与体と同一である必要はない。

【0069】高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合（本重合）は、通常、気相あるいは液相で行なわれる。高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合（本重合）において、固体チタン触媒成分 [A] は、重合容積 1 リットル当りチタン原子に換算して、通常は約 0.001 ~ 約 1.0 ミリモル、好ましくは約 0.005 ~ 0.5 ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム化合物触媒成分 [B] は、固体チタン触媒成分 30

[A] 中のチタン原子 1 モルに対し、有機アルミニウム化合物触媒成分 [B] 中の金属原子は、通常約 1 ~ 2000 モル、好ましくは約 5 ~ 500 モルとなるような量で用いられる。さらに、電子供与体触媒成分 [C] は、有機アルミニウム化合物触媒成分 [B] 中の金属原子 1 モル当り、通常は約 0.001 ~ 10 モル、好ましくは約 0.01 ~ 2 モル、特に好ましくは約 0.05 ~ 1 モルとなるような量で用いられる。

【0070】本重合時に、水素の使用量を制御することにより、得られる重合体の分子量を調節することができる。本発明において、高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの重合温度は、通常、約 10 ~ 200℃、好ましくは約 30 ~ 100℃に、圧力は、通常、常圧 ~ 100 k 50

g / cm³、好ましくは常圧 ~ 50 k g / cm³ に設定される。高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合

（本重合）においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて 2 段以上に分けて行なうこともできる。

【0071】上記の重合によって得られる本発明の高級 α -オレフィン系共重合体は耐動的疲労性、耐熱性、耐オゾン性、低温特性等に優れたポリマーとして利用される。特に樹脂改質材、各種ゴム製品へ応用した場合、その特性を最大限に発揮する。

【0072】樹脂改質材としては、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどの改質材として用いることができる。これらの樹脂に本発明の高級 α -オレフィン系共重合体を添加すると、耐衝撃性、耐ストレスクラック性を飛躍的に向上させることができる。

【0073】各種ゴム製品は一般に加硫状態で用いられるが、本発明の高級 α -オレフィン系共重合体も加硫状態で用いられ、さらにその特性を発揮する。本発明の高級 α -オレフィン系共重合体を各種ゴム製品として用いる場合、加硫物は通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行なうことにより製造される。

【0074】加硫方法としては、加硫剤を使用して加熱する方法、および電子線を照射する方法のどちらを採用してもよい。加硫の際に使用される加硫剤としては、イオウ系化合物および有機過酸化物を挙げることができる。イオウ系化合物としては、具体的には、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。なかでもイオウが好ましく用いられる。イオウ系化合物は本発明の高級 α -オレフィン系共重合体 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部の量で用いられる。有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、第三ブチルヒドロペルオキシドなどが挙げられる。なかでもジクミルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。有機過酸化物は本発明の高級 α -オレフィン系共重合体 100 g に対して 3×10^{-4} ~ 5×10^{-2} モル、好ましくは 1×10^{-3} ~ 3×10^{-1} モルの量で用いられる。

【0075】また加硫剤としてイオウ系化合物を使用す

るときは、加硫促進剤を併用することが好ましい。加硫促進剤としては、具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-メルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィドなどのチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、オルソトリル・バイ・グアニド、ジフェニルグアニジン・フタレートなどのグアニジン系化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系化合物；チオカルバニド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物；亜鉛華などの化合物を挙げることができる。

【0076】これらの加硫促進剤は高級 α -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の量で用いられる。加硫剤として有機過酸化物を使用するときは、加硫助剤を併用することが好ましい。加硫助剤としては、具体的には、硫黄、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；その他マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0077】このような加硫助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して1/2~2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。加硫方法として加硫剤を使用せず、電子線を使用する場合は、後述する成形された未加硫の配合ゴムに0.1~10MeV（メガエレクトロンボルト）、好ましくは0.3~20MeVのエネルギーを有する電子を吸収線量が0.5~35Mrad（メガラッ

ド）、好ましくは0.5~10Mradになるように照射すればよい。このとき加硫剤としての有機過酸化物と併用して加硫助剤を使用してもよく、その量は本発明の高級 α -オレフィン系共重合体100gに対して 1×10^{-4} ~ 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-3} ~ 3×10^{-2} モル配合する。

【0078】未加硫の配合ゴムは次の方法で調製される。すなわちバンバリーミキサーのようなミキサー類により高級 α -オレフィン系共重合体、充填剤、軟化剤を80~170℃の温度で3~10分間混練した後、オープンロールのようなロール類を使用して、加硫剤、必要に応じて加硫促進剤または加硫助剤を追加混合し、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の配合ゴムを調製する。

【0079】このように調製された配合ゴムは押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入し、150~270℃の温度で1~30分間加熱するか、あるいは前記した方法により電子線を照射することにより加硫物が得られる。この加硫の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いずに加硫を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては熱空気が、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0080】もちろん、電子線照射により加硫を行なう場合は、加硫剤の配合されない配合ゴムを用いる。以上のようにして製造されたゴム加硫物は、そのもの自体で防振ゴム、タイヤ振動部のカバー材などの自動工業部品、ゴムロール、ベルトなどの工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建材用品、ゴム引布などの用途に用いることができる。また発泡剤を前記未加硫の配合ゴムに配合して加熱発泡させれば、発泡材を得ることができ、この発泡材を断熱材、クッション材、シーリング材などの用途に用いることができる。またポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどの樹脂に配合してこれらの樹脂の耐衝撃性を向上させることもできる。

【0081】

【発明の効果】本発明に係る高級 α -オレフィン系共重合体からは、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、制振性に優れるとともに、耐動的疲労性に優れた加硫物を得ることができる。

【0082】また本発明に係る製造方法によれば、上記のような効果を有する高級 α -オレフィン系共重合体を効率よく、高収率で製造することができる。以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0083】

【実施例1】

(固体チタン触媒成分 [A] の調製) 無水塩化マグネシウム 95.2 g、デカン 442 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 390.6 g を 130℃ で 2 時間加熱反応を行なって均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 21.3 g を添加し、さらに、130℃ にて 1 時間攪拌混合を行ない、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液 75 ml を -20℃ に保持した四塩化チタン 200 ml 中に 1 時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでジイソブチルフタレート 5.22 g を添加し、これより 2 時間同温度にて攪拌下保持した。2 時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び 110℃ で 2 時間、加熱反応を行なった。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃ デカンおよびヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体チタン触媒成分 [A] はデカンスラリーとして保存したが、この内の一

部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。このようにして得られた固体チタン触媒成分 [A] の組成はチタン 2.2 重量%、塩素 58.1 重量%、マグネシウム 19.2 重量% およびジイソブチルフタレート 10.7 重量% であった。

(重 合) 攪拌翼を備えた 500 ml の重合器にデカンを 142 ml、オクテン-1 を 100 ml、7-メチル-1,6-オクタジエンを 8 ml 装入した。この溶液の温度を 50℃ に昇温し、水素、窒素をそれぞれ 1 時間あたり 1

リットル、50 リットルの速度で溶液中に連続的に導入した。50℃ に昇温後、0.625 ミリモルのトリイソブチルアルミニウム、0.21 ミリモルのトリメチルエトキシシランおよびチタン原子に換算して 0.0125 ミリモルの固体チタン触媒成分 [A] を装入し重合を開始した。50℃ で 30 分間重合を行なった後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した後、重合溶液を大量のメタノール中に投入し、共重合体を析出させた。次いで、析出した共重合体を回収した後、120℃ で一昼夜減圧下に乾燥して 12.4 g のオクテン-1・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体を得られた。得られた共重合体のデカリン中で 135℃ で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 6.4 dl/g であり、7-メチル-1,6-オクタジエン含量は 6.6 モル% であった。

【0084】

【実施例 2~6】 実施例 1 において、表 1 に示すように、高級 α -オレフィンおよび重合条件を変えて、実施例 1 と同様にして、共重合を行なって表 1 に示す共重合体を得た。

【0085】

【比較例 1】 触媒として三塩化チタン (東邦チタニウム社製、TAC-131) およびジエチルアルミニウムクロリドをそれぞれ 1.25 ミリモル、2.5 ミリモルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、共重合を行なって表 1 に示す共重合体を得た。チタンあたりの活性は低く、実施例 1 の 0.7% に過ぎなかった。

【0086】

【表 1】

表 1

	Ti 濃度	Al 濃度	第 3 成分		水素	窒素	高級 α -オレフィン		MOD	温度	共重合体	$[\eta]$	MOD
	ミリモル/l	ミリモル/l		ミリモル/l	l/時	l/時		ml	ml	℃	収量, g	dl/g	モル%
実施例 1	0.05	1 Bu ₃ Al	TMES	0.83	1	50	オクテン-1	100	8	50	12.4	6.4	6.6
実施例 2	0.1	5	TMES	1.67	3	50	オクテン-1	100	20	50	24.8	4.5	15.1
実施例 3	0.05	2.5	TMES	0.83	3	50	オクテン-1	115	5	50	26.6	6.5	3.9
実施例 4	0.05	2.5	TMES	0.83	3	50	デセン-1	100	10	50	11.1	3.8	11.2
実施例 5	0.05	2.5	TMES	0.83	3	50	ヘキセン-1	100	10	50	11.3	3.5	8.2
実施例 6	0.05	2.5	TMES	0.83	3	50	オクテン-1	100	5	50	15.7	4.1	8.6
比較例 1	5.0	Et ₂ Al Cl	—	—	3	50	オクテン-1	100	5	50	9.0	7.4	6.2

MOD : 7-メチル-1,6-オクタジエン、TMES : トリメチルエトキシシラン、TMMS : トリメチルメトキシシラン、

1 Bu₃ Al : トリイソブチルアルミニウム、Et₂ Al Cl : ジエチルアルミニウムクロリド

共通重合条件) 重合時間 30 分、溶媒デカン

器を用いて、連続的に、オクテン-1と7-メチル-1,6-オクタジエンとの共重合反応を行なった。

【0088】すなわち、重合器上部からオクテン-1および7-メチル-1,6-オクタジエンのデカン溶液を、重合器内でのオクテン-1濃度が155g/リットル、7-メチル-1,6-オクタジエンの重合器内での濃度が14g/リットルとなるように毎時1リットル、触媒として固体チタン触媒成分【A】のデカンスラリー溶液を重合器内でのチタン濃度が0.05ミリモル/リットルとなるように毎時0.4リットル、トリイソブチルアルミニウムのデカン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が2.5ミリモル/リットルとなるように毎時1リットル、トリメチルエトキシシランのデカン溶液を重合器内でのシラン濃度が0.83ミリモル/リットルとなるように毎時1.6リットルの速度でそれぞれ重合器中に、連続的に供給した。一方、重合器下部から重合器中の重合液が常に2リットルとなるように連続的に抜き出した。また重合器上部から、水素を毎時1リットル、窒素を毎時50リットルの速度で供給した。共重合反応は、重合器外部に取

表 2

組 成 物	[重 量 部]
オクテン-1・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体	100.0
ステアリン酸	1.0
亜鉛華	5.0
H A F カ ー ボ ン 1)	50.0
ナフテン系オイル 2)	10.0
加硫促進剤 A 3)	0.5
加硫促進剤 B 4)	0.5
硫 黄	0.5

【0093】

- 商品名：旭70 : 旭カーボン社製
 - 商品名：サンセン4240 : 日本サン石油社製
 - 商品名：サンセラーM : 三新化学社製
 - 商品名：サンセラーTT : 三新化学社製
- この配合ゴムを160℃に加熱されたプレスにより20分間加熱し、加硫シートを作製し、下記の試験を行なった。試験項目は以下のとおりである。

【試験項目】引張試験、硬さ試験、老化試験、屈曲試験、制振性、耐候性、耐オゾン試験、低温特性。

【試験方法】引張試験、硬さ試験、老化試験、屈曲試験は JIS K 6301に従って測定した。すなわち、引張試験では引張強さ (T_s)、伸び (E_s)、硬さ試験では H_s 、JISA 硬度を測定し、老化試験は120℃で70時間空気加熱老化試験を行なった。

り付けたジャケットに温水を循環させることにより、50℃で行なった。

【0089】次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液に、メタノールを少量添加して共重合反応を停止させ、この重合溶液を大量のメタノール中に投入して共重合体を析出させた。共重合体をメタノールで充分洗浄した後、140℃で一昼夜減圧乾燥してオクテン-1・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体が毎時225gの速度で得られた。

【0090】得られた共重合体中の7-メチル-1,6-オクタジエン含量は、7.2モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は5.2であった。

【0091】

【実施例8】実施例1で製造されたオクテン-1・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体を表2に従い、8インチオープンロールにより混練し、未加硫の配合ゴムを得た。

【0092】

【表2】

2

【0094】老化試験後引張試験を行ない、老化前の物性に対する保持率、すなわち引張強さ保持率 A_s

(T_s)、伸び保持率 A_s (E_s) を求めた。屈曲試験はデマッチャー試験機で亀裂成長に対する抵抗性を調べた。すなわち、亀裂が15mmになるまでの屈曲回数を測定した。

【0095】制振性の指標として損失正接 ($\tan \delta$) をレオメトリック社のダイナミックスペクトロメーターを用い、25℃、100rad/secで測定した。次に、サンシャインウェザーメータを使って耐候性を調べた。サンシャインウェザーメータの条件は、ブラックパネル温度63℃とし、カーボンアークを点灯し、120分サイクルで18分間、水をスプレーした。このサイクルを200時間行なった後、引張試験を行なって試験前に対する強度、伸びの保持率を求めた。

【0096】耐オゾン試験は、JIS K 6301に従い行なった。試験条件は、オゾン濃度 50pphm、試験雰囲気温度 40℃、伸長率を 30%とし、200時間後に表面の劣化状態（キレツ発生の有無）を観察した。低温特性は、JIS K 6301に従い、衝撃脆化試験を行ない、脆化温度を求めた。

【0097】結果を表 3 に示す。

【0098】

【実施例 9】実施例 8 において、共重合体として実施例 2 で製造されたものを用いた以外は、実施例 8 と全く同様に、加硫シートを得、上記試験を行なった。

【0099】結果を表 3 に示す。

【0100】

【実施例 10】実施例 8 において、共重合体として実施例 4 で製造されたものを用いた以外は、実施例 8 と全く同様に、加硫シートを得、上記試験を行なった。

【0101】結果を表 3 に示す。

【0102】

【実施例 11】実施例 8 において、共重合体として実施例 5 で製造されたものを用いた以外は、実施例 8 と全く同様に、加硫シートを得、上記試験を行なった。

【0103】結果を表 3 に示す。

【0104】

【比較例 2】実施例 8 において、本発明に係る共重合体を用いずに、市販のエチレン・プロピレン・ジエン系共重合体（三井 EPT 3070、三井石油化学工業（株）製）を用いた以外は、実施例 8 と全く同様に、加硫シートを得、上記試験を行なった。

【0105】結果を表 3 に示す。

【0106】

【表 3】

表 3

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 2
引 張 試 験 引 張 強 さ T_B (kg/cm ²) 伸 び E_B (%)	125 520	130 450	118 550	136 540	185 510
硬 さ 試 験 スワリヤ硬さ H_S JISA	53	55	51	54	68
老 化 試 験 引 張 強 さ 保 持 率 A_R (T_B) (%) 伸 び 保 持 率 A_R (E_B) (%)	94 80	98 81	95 77	96 83	93 71
屈 曲 試 験 亀裂成長までの回数 (回)	10 ⁵ 以上	10 ⁵ 以上	10 ⁵ 以上	10 ⁵ 以上	10 ³ 以下
制 損 性 損 失 正 接	0.66	0.63	0.61	0.72	0.12
耐 候 性 引 張 強 さ 保 持 率 A_R (T_B) (%) 伸 び 保 持 率 A_R (E_B) (%)	100 92	110 90	100 95	95 93	98 96
耐 オ ゾ ン 性 表 面 状 態 (亀裂発生の有無)	無	無	無	無	無
低 温 特 性 脆 化 温 度	-50℃ 以下	-50℃ 以下	-50℃ 以下	-50℃ 以下	-50℃ 以下

【0107】

【実施例 12】ポリプロピレン（三井石油化学社製ハイポール J700）を 80 重量部、実施例 1 で製造した高級 α -オレフィン系共重合体を 20 重量部、2,6-ジタシヤリブチル-4-メチルフェノール 0.1 重量部を 190℃で 3 分間 B 型バンバリーミキサー（神戸製鋼所製）で混練した後、オープンロールでシート出した。これを角ペレットタイザ（朋来鉄鋼社製）でペレット化し、射出成形に供し、サイズ 150mm×120mm×2mm のシートを成形した。射出成形条件は以下の通りである。

【0108】

射出一次圧 1000 kg/cm²、サイクル 5 秒
保持二次圧 800 kg/cm²、サイクル 5 秒

射出速度 40 mm/sec

樹脂温度 230℃

このシートから JIS K 6758 に規定する方法で降伏点応力（YS）、破断点伸び（EL）を測定し、さらに ASTM D 256 に従い 23℃ の雰囲気下でアイソット衝撃強度を測定した。

【0109】結果を表 4 に示す。

【0110】

【比較例 3】実施例 12 において、高級 α -オレフィン系共重合体を使用せず、ポリプロピレンをそのまま射出成形に供した以外は、実施例 12 と同様に行なった。

【0111】結果を表 4 に示す。

【0112】

【表 4】

表 4

	実施例 12	比較例 3
降伏点応力 YS [kg/cm^2]	310	370
破断点伸び EL [%]	690	690
アイゾット衝撃強度 [$\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$]	10	3

【図面の簡単な説明】

10 共重合体を製造する際に用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示すフローチャート図である。

【図 1】 第 1 図は、本発明に係る高級 α -オレフィン系

【図 1】

第 1 図

(A) 遷移金属成分

マグネシウム化合物

Ti 化合物

電子供与体

(B) 有機金属成分

有機 Al

(C) 電子供与体

有機ケイ素化合物

炭素数 6 ~ 12 の高級 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合体

フロントページの続き

(72) 発明者 岡 田 圭 司

千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油化学工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.